

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-031505

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/32

H01M 4/26

H01M 10/30

(21)Application number : 10-125591

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 08.05.1998

(72)Inventor : KOJIMA TAMAO
TABATA MUNEHIRO
WASHISAKI TOMOYUKI
TANAHASHI MASAKAZU
MURAKAMI YOSHIKI
KAITA OSAMU
MARUTA MASAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 09125870 Priority date : 15.05.1997 Priority country : JP

(54) ALKALINE STORAGE BATTERY ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE, AND ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the utilization factor and the corrosion resistance of an active material by forming a coating layer, containing at least one side of oxide containing cobalt and nickel, and the hydroxide of specific oxidation number containing cobalt and nickel on the boundary face of the active material containing nickel hydroxide and a porous substrate filled therewith.

SOLUTION: An average oxidation number of metal elements of cobalt and nickel-containing hydroxide contained in a coating layer is larger than +2 valences. Although the oxide of the same is preferable in the respects of conductivity and corrosion resistance, the hydroxide can be produced at a low temperature. The mole ratio of the cobalt and the nickel is 6:4 to 8:2, and particularly it is preferable that CO_2NiO_4 contained. Preferably, the conductivity of the coating layer is 1S/cm or more, and further is 10S/cm or more. Thereby, the corrosion amount of a porous sintered substrate is little in an active material filling process, and electrolytic efficiency and the uniformity of the active material in pores are enhanced by an electroanalysis impregnation method. After bringing the porous substrate into contact with the nitrile solution of these metals, the same is preferably heated so as to form the coating layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-31505

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/32

4/26

4/26

E

10/30

10/30

Z

審査請求 有 請求項の数19 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-125591

(71) 出願人 000005821

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月8日

松下電器産業株式会社

(31) 優先権主張番号 特願平9-125870

大阪府門真市大字門真1006番地

(32) 優先日 平9(1997) 5月15日

(72) 発明者 小島 環生

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 田端 宗弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 鷲▲崎▼ 智幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

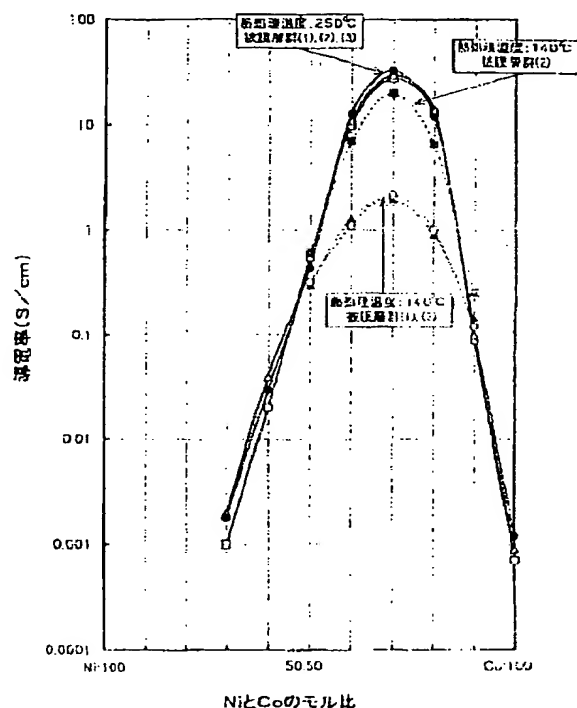
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用電極とその製造方法、およびアルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ蓄電池用電極およびアルカリ蓄電池において、活物質の利用率を良好に確保しつつ、かつサイクル特性を向上させる。

【解決手段】 活物質と多孔質焼結基板の界面にコバルトとニッケルとを含む酸化物、およびコバルトとニッケルとを含みかつ水酸化物中の金属元素の酸化数の平均値が+1よりも大きい水酸化物の少なくとも一方を含む被膜層を形成することとした。この被膜層は、多孔質基板をコバルトとニッケルとを含む硝酸塩溶液に浸漬し、その後に加熱することにより形成することができる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質基板に水酸化ニッケルを含む活物質を充填したアルカリ蓄電池用電極であって、前記活物質と前記多孔質基板との界面に、コバルトとニッケルとを含む酸化物およびコバルトとニッケルとを含む水酸化物（ただし、水酸化物中の金属元素の酸化数の平均値は+1よりも大きい）から選ばれる少なくとも一方を含む被膜層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用電極。

【請求項2】 前記被膜層が1 S/cm以上の導電率を有する請求項1に記載のアルカリ蓄電池用電極。

【請求項3】 前記被膜層が10 S/cm以上の導電率を有する請求項1に記載のアルカリ蓄電池用電極。

【請求項4】 前記被膜層がコバルトとニッケルとをモル比が6:4～8:2となる範囲で含む請求項1に記載のアルカリ蓄電池用電極。

【請求項5】 前記被膜層がコバルトとニッケルとを含む酸化物を含む請求項1に記載のアルカリ蓄電池用電極。

【請求項6】 前記被膜層が Co_2NiO_4 を含む請求項5に記載のアルカリ蓄電池用電極。

【請求項7】 多孔質基板に水酸化ニッケルを含む活物質を充填したアルカリ蓄電池用電極の製造方法であって、前記多孔質基板に前記活物質を充填する前に、前記多孔質基板の表面に、コバルトとニッケルとを含む酸化物およびコバルトとニッケルとを含む水酸化物（ただし、水酸化物中の金属元素の酸化数の平均値は+1よりも大きい）から選ばれる少なくとも一方を含む被膜層を形成する工程を含むことを特徴とするアルカリ蓄電池用電極の製造方法。

【請求項8】 前記被膜層を形成する工程が、前記多孔質基板をコバルトとニッケルとを含む溶液に接触させた後に加熱する工程を含む請求項7に記載のアルカリ蓄電池用電極の製造方法。

【請求項9】 前記コバルトとニッケルとを含む溶液が、コバルトとニッケルとをモル比が6:4～8:2となる範囲で含む請求項8に記載のアルカリ蓄電池用電極の製造方法。

【請求項10】 前記コバルトとニッケルとを含む溶液が、コバルトの硝酸塩およびニッケルの硝酸塩を含む請求項8に記載のアルカリ蓄電池用電極の製造方法。

【請求項11】 前記コバルトとニッケルとを含む溶液が、コバルトとニッケルとの合計量の濃度が0.01M以上である請求項8に記載のアルカリ蓄電池用電極の製造方法。

【請求項12】 前記被膜層を形成する工程が、前記多孔質基板をコバルトとニッケルとを含む溶液に接触させる工程と、前記多孔質基板をアルカリ溶液に接触させる工程と、前記多孔質基板を加熱する工程をこの順に含む請求項7に記載のアルカリ蓄電池用電極の製造方法。

【請求項13】 前記多孔質基板を120℃以上の温度で加熱する請求項12に記載のアルカリ蓄電池用電極の製造方法。

【請求項14】 前記被膜層を形成する工程が、前記多孔質基板をコバルトとニッケルとを含む溶液に接触させる工程と、前記多孔質基板をアルカリ溶液に接触させる工程と、前記多孔質基板を水洗する工程と、前記多孔質基板を加熱する工程をこの順に含む請求項7に記載のアルカリ蓄電池用電極の製造方法。

【請求項15】 前記多孔質基板を120℃以上の温度で加熱する請求項7に記載のアルカリ蓄電池用電極の製造方法。

【請求項16】 正極、負極、ならびに前記正極と前記負極との間に介在するセパレータおよびアルカリ電解液を含むアルカリ蓄電池であって、前記正極として、多孔質基板に水酸化ニッケルを含む活物質が充填されており、前記活物質と前記多孔質基板との界面に、コバルトとニッケルとを含む酸化物およびコバルトとニッケルとを含む水酸化物（ただし、水酸化物中の金属元素の酸化数の平均値は+1よりも大きい）から選ばれる少なくとも一方を含む被膜層が形成されている電極を備えていることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項17】 前記被膜層が1 S/cm以上の導電率を有する請求項16に記載のアルカリ蓄電池。

【請求項18】 前記被膜層がコバルトとニッケルとをモル比が6:4～8:2となる範囲で含む請求項16に記載のアルカリ蓄電池。

【請求項19】 前記被膜層が Co_2NiO_4 を含む請求項16に記載のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池用電極およびその製造方法に関し、さらにこの電極を正極として用いるアルカリ蓄電池に関するものである。

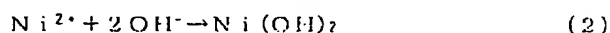
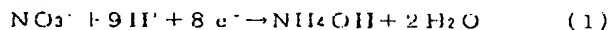
【0002】

【従来の技術】アルカリ蓄電池用電極を構成する多孔質焼結基板は、通常、ニッケルなどの金属粉末を増粘剤となる樹脂成分と共にスラリーにして、芯材となる鉄などの金属板上に塗布・乾燥した後、水を含有還元雰囲気中で熱処理して焼結することによって製造される。アルカリ蓄電池用電極は、このようにして得られた多孔質焼結基板を硝酸ニッケル溶液に浸漬し、化学的あるいは電気化学的な手法により基板の空孔内に活物質となる水酸化ニッケルを充填して製造される。

【0003】化学的な活物質の充填方法は化学含浸法と呼ばれ、多孔質焼結基板を高濃度の硝酸ニッケル溶液に浸漬し、乾燥した後、アルカリ溶液に浸漬することで空孔内の硝酸塩を水酸化ニッケルに変化させることにより行われる。この場合、1回の操作では十分な水酸化ニッケル量が得られないため、通常は数回の繰り返し操作が

行われる。

【0004】一方、電気化学的な活物質の充填方法は電析含浸法と呼ばれ、高濃度の硝酸ニッケル溶液中で多孔質焼結基板をカソード電解することにより行われる。電解により、多孔質焼結基板の空孔内に存在する硝酸ニッ



【0005】しかしながら硝酸ニッケル溶液は腐食性が高いため、化学含浸および電析含浸工程において多孔質焼結基板中のニッケル焼結体部分が腐食し、極板が脆弱化してサイクル特性が低下するという課題がある。そこで、ニッケル焼結体の腐食を防ぐために以下の技術が開示されている。

【0006】例えば、特開昭48-100627号公報には、ニッケル焼結体の表面に保護被膜を形成する技術が記載されている。同公報には、保護被膜を構成する物質として、珪酸ニッケル、磷酸ニッケル、炭酸ニッケルが示されている。また、特開昭59-48157号公報には、酸素を含むガス中を通過させることにより、ニッケル焼結体の表面に酸化ニッケル膜を形成する技術が記載されている。また、特開昭62-61271号公報、特開昭63-128555号公報および特開平4-75255号公報には、酸化コバルト膜をニッケル焼結体の保護被膜として形成する技術が記載されている。この酸化コバルト膜は、コバルト塩の熱分解により形成される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術によるニッケル焼結体表面の保護被膜は、耐食性が高く、腐食防止に効果的である。しかしながら、保護被膜そのものの導電性が低いために、活物質の利用率が低下するという課題があった。特に電析含浸法の場合には、導電性の低い保護被膜上には水酸化ニッケルが析出せず、保護被膜の破れたニッケルの露出部に偏って水酸化ニッケルが析出することになる。多孔質焼結基板の搬送や集電時に保護被膜には破損が発生するからである。また、電解効率（投入電荷量に対する水酸化ニッケルの析出する効率）が低下するという課題もあった。

【0008】本発明は、上記従来の課題を解決するために、活物質の利用率が高く、耐食性にも優れたアルカリ蓄電池用電極、およびこの電極を利用したサイクル特性が良好なアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。また活物質充填工程における多孔質焼結基板の腐食量が少なく、電析含浸法を適用した場合の電界効率が良好でありかつ活物質を基板空孔内に偏りなく充填することができるアルカリ蓄電池用電極の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、上記保護被膜として、コバルトとニッケルとを含む

ニッケルの硝酸根が下記反応式(1)に示すように還元されてアンモニウムイオンが生成し、pHが高くなって下記反応式(2)に示すように水酸化ニッケルが空孔内に沈殿する。

化合物を含む被膜を形成することとした。この化合物は、コバルトとニッケルとを含む酸化物およびコバルトとニッケルとを含む水酸化物から選ばれる少なくとも一方から構成される。ただし、上記水酸化物は、水酸化物中の金属元素の酸化数の平均値（以下「平均酸化数」という）は+1よりも大きいという特徴を有する。

【0010】すなわち、本発明のアルカリ蓄電池用電極は、多孔質基板に水酸化ニッケルを含む活物質を充填したアルカリ蓄電池用電極であって、前記活物質と前記多孔質基板との界面に、コバルトとニッケルとを含む酸化物およびコバルトとニッケルとを含む水酸化物（ただし、平均酸化数は+1よりも大きい）から選ばれる少なくとも一方を含む被膜層が形成されていることを特徴とする。

【0011】このような構成とすることにより、活物質の利用率が高く、耐食性にも優れたアルカリ蓄電池用電極を実現することができる。また、この電極を正極として用いることにより、サイクル特性が良好なアルカリ蓄電池を提供することができる。

【0012】また、本発明のアルカリ蓄電池用電極の製造方法は、多孔質基板に水酸化ニッケルを含む活物質を充填したアルカリ蓄電池用電極の製造方法であって、前記多孔質基板に前記活物質を充填する前に、前記多孔質基板の表面に、コバルトとニッケルとを含む酸化物およびコバルトとニッケルとを含む水酸化物（ただし、平均酸化数は+1よりも大きい）から選ばれる少なくとも一方を含む被膜層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0013】このような構成とすることにより、活物質充填工程における多孔質焼結基板の腐食量を少なくすることができる。また、電析含浸法における電解効率が良好で、しかも活物質を多孔質焼結基板の空孔内に偏りなく充填することが可能となる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。本発明のアルカリ蓄電池用電極は、活物質である水酸化ニッケルと多孔質焼結基板との界面に、導電性および耐腐食性に優れた被膜層を備えている。本発明の一形態によれば、上記被膜層はコバルトとニッケルとを含む酸化物を含む。また本発明の別の形態によれば、上記被膜層は、コバルトとニッケルとを含み、平均酸化数が2個よりも大きい水酸化物を含む。この被膜層は、1 S/cm以上、好ましくは10 S/cm

以上という高い導電率を有する。このような高い導電率により、活物質の利用度が改善される。

【0015】上記被膜層は、コバルトとニッケルとを含む酸化物を含むことが好ましい。コバルトとニッケルとを含む酸化物は、コバルトとニッケルとを含む水酸化物と比較して、導電性および耐腐食性が高い。従って、活物質の利用率とサイクル特性をさらに良好にすることができる。

【0016】一方、コバルトとニッケルとを含み、かつ平均酸化数が2価よりも大きい水酸化物は、コバルトとニッケルとを含む酸化物と比較して、耐腐食性が若干劣るものの、活物質充填工程における多孔質焼結基板の腐食防止に対しては効果がある。また、この水酸化物には、比較的低温で生成することができるという製法上の利点がある。

【0017】また、上記被膜層は、コバルトとニッケルとをモル比が6:4~8:2となる範囲で含むことが好ましい。このようなモル比とすれば、特に導電性が高く活物質の利用率が高い電極とすることができる。

【0018】本発明のアルカリ蓄電池用電極の製造方法では、多孔質基板に活物質として水酸化ニッケルを充填する前に、上記被膜層が形成される。この被膜層は、多孔質基板をコバルトとニッケルとを含む溶液に接触させた後に加熱することにより形成することができる。

【0019】多孔質基板を浸漬するための溶液としては、被膜層中のコバルトとニッケルとのモル比を調整するために、コバルトとニッケルとをモル比が6:4~8:2となる範囲で含む溶液が好ましい。溶液に含まれるコバルト塩またはニッケル塩としては、硝酸塩、塩化物塩、硫酸塩等の無機酸塩、または酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、2-エチルヘキサン塩などの有機酸塩を使用することができるが、熱分解温度が低く、安価である硝酸塩が好ましい。また、溶媒は、水に限られることなく、用いる溶質の種類に応じてアルコール等の有機溶媒を用いても構わない。

【0020】また、コバルトとニッケルとの合計量の濃度が0.01M (mol/L) 以上であることが好ましい。

【0021】また、被膜層を形成するために、多孔質基板を、コバルトとニッケルとを含む溶液に接触させた後にアルカリ溶液に接触させることが好ましい。アルカリ溶液に接触させてから加熱すれば、アルカリ溶液に含まれている溶存酸素により、コバルト、ニッケルなどの金属元素を酸化することができるからである。アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を用いることができる。この場合、多孔質基板を120℃以上の温度で加熱することが好ましい。

【0022】アルカリ溶液に接触すると、コバルトおよびニッケルを含む塩は、水酸化物に化学的に置換される。このように水酸化物に置換することにより、これら

の塩を熱分解する際の腐食性の高い無機酸または有機酸の分解生成物の発生を抑制することができる。このため、加熱処理設備を容易に設計できる。

【0023】また、被膜層を形成するために、多孔質基板を、コバルトとニッケルとを含む溶液に接触させた後に、アルカリ溶液に接触させ、さらに水洗することとしてもよい。アルカリ溶液に接触させることにより、コバルトおよびニッケルを含む塩は、水酸化物に化学的に置換される。このとき、無機酸塩または有機酸塩が副生するが、このような副生成物は、水洗工程で余剰のアルカリ成分とともに除去される。従って、上記のように多孔質基板をアルカリ溶液に接触させ、さらに水洗することにより、加熱時の腐食性の高い無機酸または有機酸の分解生成物およびアルカリミストの発生を抑制することができる。このため、加熱処理設備を容易に設計できる。

【0024】また、上記酸化物からなる被膜層を形成するためには、多孔質基板を250℃以上の温度で加熱することが好ましい。

【0025】本発明で用いられる多孔質焼結基板としては、従来から一般に用いられてきた多孔質焼結基板を特に限定されることなく使用することができる。また、本発明における活物質の充填方法は、化学含浸法、電気含浸法または電析含浸法と化学含浸法の複合含浸法であることが好ましい。

【0026】

【実施例】以下、さらに本発明の好ましい実施の形態を実施例に基づいて説明する。まず、カーボニルニッケル粉末を、メチルセルロースと水とからなる増粘剤によりスラリーにして、厚さ60μmのニッケルメッキ多孔鋼板に塗布した。このニッケルメッキ多孔鋼板を100℃で乾燥した後、水素を含む還元雰囲気中で約1000℃で熱処理し、多孔質焼結基板を作製した。この多孔質焼結基板のニッケル焼結体層の厚さは、片面につき約300μmであり、約80%の多孔度を有していた。

【0027】次に、この多孔質焼結基板に、コバルトとニッケルとを含む酸化物または水酸化物からなる被膜層を以下の3つの方法により形成した。

【0028】(第1の被膜層形成方法) 上記基板を、硝酸コバルトと硝酸ニッケルとを溶解した水溶液に3分間浸漬した後、空气中で10分間所定の温度で熱処理し、被膜層群(1)を形成した。

【0029】(第2の被膜層形成方法) 上記基板を、硝酸コバルトと硝酸ニッケルとを溶解した水溶液に3分間浸漬した後、80℃で60分間真空乾燥した。次に、6.5Mの水酸化ナトリウム水溶液に30分間浸漬した後、空气中で10分間所定の温度で熱処理し、被膜層群(2)を形成した。

【0030】(第3の被膜層形成方法) 上記基板を、硝酸コバルトと硝酸ニッケルとを溶解した水溶液に3分間浸漬した後、80℃で60分間真空乾燥した。次に、

6. 5Mの水酸化ナトリウム水溶液に30分間浸漬した後、流水洗浄を30分間行なった。さらに、空气中で10分間所定の温度で熱処理し、被膜層群(3)を形成した。なお、上記各方法においては、硝酸コバルトと硝酸ニッケルとのモル比が異なる水溶液を適用した。

【0031】図1は、第1から第3の被膜層形成方法において、多孔質焼結基板上に形成された被膜層に含まれるコバルトとニッケルとのモル比と、用いた硝酸塩水溶液中のコバルトとニッケルとのモル比との関係を示している。図1から明らかなように、形成される被膜層中のコバルトとニッケルとのモル比は、硝酸塩水溶液中のコバルトとニッケルとのモル比と、ほぼ同等の値となった。

【0032】なお、被膜層中のコバルトとニッケルとのモル比の測定は、以下の手順で行なった。被膜形成後の多孔質焼結基板を、80℃で50重量%の酢酸水溶液に5分間浸漬し、酢酸水溶液中に溶解したコバルト量およびニッケル量を、高周波プラズマ発光分光分析装置で測定し、コバルトとニッケルとのモル比を算出した。

【0033】また、第1から第3の被膜層形成方法により被膜層をセラミック基板上に形成し、各被膜層の組成分析と導電率測定を行った。被膜層の組成分析はX線回折装置により行い、導電率はシート抵抗測定器により測定した。

【0034】X線による解析の結果から、上記各方法により、比較的低温で熱処理するとコバルトとニッケルを含む複合水酸化物が形成されることが確認できた。また、この複合水酸化物は、熱処理温度が高くなるにつれて水酸化物に含まれている金属の酸化数が高くなる傾向が認められた。熱処理温度がさらに高くなると、コバルトとニッケルを含む酸化物の生成が確認された。特に250℃以上の熱処理で形成された被膜層からは、酸化物に起因する回折ピークのみが観察された。

【0035】また、第2の被膜層形成方法によると、他の被膜層形成方法と比較して、比較的低温の熱処理により、酸化数の高い水酸化物および酸化物が生成されることが確認された。これは、アルカリ溶液中に存在する溶存酸素の酸化効果によるものである。しかし、第1および第3の被膜層形成方法でも、被膜形成の熱処理時の雰囲気酸素濃度を高くすれば、第2の被膜層形成方法と同様に、低温での酸化が可能となる。

【0036】図2は、被膜層の導電率に対するコバルトとニッケルとのモル比の影響を示している。被膜層形成時の熱処理温度は、140℃または250℃とした。図2に示したように、第1～第3のいずれの被膜層形成方法においても、コバルトとニッケルとのモル比が6:4～8:2の範囲で高い導電率を得ることができた。

【0037】また、熱処理温度140℃では、被膜層群(2)の導電率が相対的に高くなっている。X線による解析の結果では、熱処理温度140℃の被膜層群(2)に

は、酸化数の高い水酸化物が比較的多く存在していた。

また、熱処理温度250℃では、被膜層群(1)へ

(3)のX線回折パターンが類似していた。従って、被膜層の導電性と結晶構造の間には強い相関があると考えられる。

【0038】図3は、被膜層の導電率に及ぼす被膜層形成時の熱処理温度の影響を示している。被膜層の形成に用いた硝酸塩水溶液中のコバルトとニッケルとのモル比は7:3とした。熱処理温度の上昇に伴い導電性が向上する傾向が認められ、250℃以上の熱処理により、いずれの被膜層群についても導電率がほぼ一定の最高値を示した。しかし、被膜層群(2)では比較的低温領域から導電性が向上する傾向が認められ、120℃以上の熱処理により導電率が10S/cm以上となった。

【0039】X線による解析の結果から、熱処理温度を高くすることによって、酸化数の高いコバルトとニッケルとの複合水酸化物層が形成されることが確認されている。従って、酸化数の高いコバルトとニッケルとの複合水酸化物層が、導電性の向上に寄与しているものと考えられる。

【0040】また、250℃以上の熱処理により形成された被膜層からは、 Co_2NiO_4 に起因する回折ピークのみが得られた。従って、図2に示した結果も併せて考慮すれば、10S/cmよりも高い導電性は、 Co_2NiO_4 の生成に起因しているものと考えられる。なお、被膜層群(2)では、比較的低温領域の熱処理で、酸化数の高いコバルトとニッケルとの複合水酸化物および Co_2NiO_4 の生成が確認できた。

【0041】図4および図5は、第1から第3の被膜層形成方法により被膜層を形成した多孔質焼結基板の耐腐食性試験の結果である。

【0042】耐腐食性試験は、多孔質焼結基板を、80℃に保持したpH1.0、4.5Mの硝酸ニッケル水溶液に60分間浸漬した後、水洗、乾燥を行ない、試験前後での多孔質焼結基板の重量変化から腐食溶解率を算出することにより実施した。

【0043】図4は、多孔質焼結基板の腐食溶解率に及ぼすコバルトとニッケルとのモル比の影響を示している。図4に示したように、被膜層形成時の熱処理温度は140℃または250℃とした。コバルトとニッケルとのモル比が10:0～2:8の範囲では、耐腐食性に及ぼす上記モル比の影響は認められなかった。

【0044】図5は、被膜層が形成された多孔質焼結基板の腐食溶解率に及ぼす被膜層形成時の熱処理温度の影響を示している。被膜層の形成に用いた硝酸塩水溶液中のコバルトとニッケルとのモル比は7:3とした。図5に示したように、熱処理温度の上昇に伴い耐腐食性が向上する傾向が認められ、250℃以上の熱処理により、腐食溶解率は1%以下になった。また、第2の被膜層形成方法では比較的低温の領域から耐腐食性が改善され

た。

【0045】この場合も、熱処理温度の上昇に伴い形成された平均酸化数の高い水酸化物層が、耐腐食性の向上に寄与しているものと考えられる。また、この場合も、250℃以上の熱処理により形成された $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ により、上記測定方法による腐食溶解率が1%以下という高い耐腐食性が実現していると考えられる。なお、この場合も、第2の被膜層形成方法によれば、120℃以上の熱処理により腐食溶解率が2%以下となった。

【0046】図6は、多孔質焼結基板の腐食溶解率に及ぼす被膜層形成時の硝酸塩水溶液中のコバルトとニッケルとの合計濃度の影響を示している。多孔質焼結基板への被膜形成条件は、硝酸水溶液中のコバルトとニッケルとのモル比は7:3の一定とし、熱処理温度は250℃とした。図6に示すように、硝酸塩水溶液中のコバルトとニッケルとの合計濃度が0.01M以上で、良好な耐腐食性が得られた。

【0047】上記のように、多孔質焼結基板の表面に、コバルトとニッケルとを含む酸化物、およびコバルトとニッケルとを含む平均酸化数が2価よりも大きい水酸化物の少なくとも一方を含む被膜層を形成することにより、硝酸塩に対する耐腐食性が向上し、さらに導電性も良好に確保されたアルカリ蓄電池用電極を製造することができた。導電性が良好であるため、活物質を充填するための電析工程における電解効率が良いで、かつ焼結基板の空孔内に、活物質が均一に充填されることが期待できる。従って、この電極を正極として利用すれば、耐食性とサイクル特性とが良好なアルカリ蓄電池を製造することができる。

【0048】この効果を確認するため、上記アルカリ蓄電池用電極を用いて、アルカリ蓄電池を作製し、電池容量の測定とサイクル特性の検討を行なった。

【0049】以下にアルカリ蓄電池の作製方法を述べる。まず、第2の被膜層形成方法により、多孔質焼結基板の表面に被膜層を形成した。硝酸塩水溶液のコバルトとニッケルとのモル比を変えることにより、それぞれの多孔質焼結基板に組成の異なる被膜層を形成した。被膜層形成の熱処理温度は140℃または250℃とした。また、比較のために、未処理の（被膜層を形成しない）多孔質焼結基板を作製した。

【0050】被膜層を形成した多孔質焼結基板および未処理の多孔質焼結基板への活物質の充填は化学含浸法により行なった。多孔質焼結基板を、80℃に保持された、4.5M硝酸ニッケルと0.1M硝酸コバルトとの混合水溶液に3分間浸漬し、80℃で90分間乾燥させた後、80℃、6.5M水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する充填操作を7回繰り返して、アルカリ蓄電池用電極を作製した。

【0051】次に、同一条件で作製した容量が十分に大きい水素吸蔵合金系負極（ $\text{Min Ni}_{55}\text{Mn}_{10.4}\text{Al}_{10.3}$

$\text{Co}_{10.75}$ ）とセパレータ（ポリプロピレン繊維）とアルカリ電解液（水酸化カリウム）と上記アルカリ蓄電池用電極とを同一条件で組み合わせて、公称1.3Ahのアルカリ蓄電池を作製した。

【0052】作製した各アルカリ蓄電池について12A充電/12A放電を行い、容量測定を実施した。また、12A充電/12A放電サイクルを繰り返すことにより、サイクル特性を検討した。このとき、12A充電は6分間行い、12A放電は電圧が0.8Vとなったときに終了することとした。

【0053】図7および図8は、アルカリ蓄電池の3サイクル目および500サイクル目の容量を示している。なお、図7に示したアルカリ蓄電池（A）～（F）は、熱処理温度を110℃とした電極を使用したものであり、図8は、アルカリ蓄電池（G）～（M）は熱処理温度を250℃とした電極を使用したものである。一方、被膜層を形成していない正極を用いたアルカリ蓄電池をアルカリ蓄電池（N）として示す。

【0054】図7および図8に示すように、コバルトとニッケルとのモル比が6:4～8:2の範囲の被膜層を有する多孔質焼結基板において、大きな電池容量が得られた。また、250℃で熱処理した電極を使用したアルカリ蓄電池において、より大きな電池容量が得られた。このように、コバルトとニッケルとのモル比を被膜層の導電性が向上するように調整すれば、大きな電池容量が得られることが確認できた。

【0055】サイクルによる容量低下に対しては、コバルトとニッケルとのモル比の影響は、ほとんど認められなかった。一方、熱処理温度が250℃の電極を使用したアルカリ蓄電池において、熱処理温度を110℃とした場合よりも、容量の低下は小さくなった。先に述べた結果との比較から、被膜層の耐食性を向上させれば、アルカリ蓄電池のサイクル特性が向上すると考えられる。なお、比較のために作製した被膜層を有しないアルカリ蓄電池（N）は500サイクル後に容量が約5%にまで大きく低下した。

【0056】以上のようにより、上記電極を正極として使用することにより、活物質の利用率が高く、かつサイクル特性の良好なアルカリ蓄電池が実現できた。

【0057】次に、電析工程に対する効果を確認した。まず、第2の被膜層形成方法により、硝酸塩水溶液のコバルトとニッケルとのモル比を変えて、組成の異なる被膜層を多孔質焼結基板に形成した。被膜層形成の熱処理温度は250℃とした。

【0058】被膜層形成をした多孔質焼結基板を90℃、4.5Mの硝酸ニッケル水溶液に浸漬しカソード電解することにより、水酸化ニッケルの電析充填を行なった。

【0059】電析後の多孔質焼結基板への水酸化ニッケルの詰まり方を確認するために、この多孔質焼結基板の

断面を電子顕微鏡で観察した。その結果、コバルトとニッケルとのモル比が6:4~8:2の範囲では、水酸化ニッケルは、多孔質焼結基板の芯材となるニッケルメッキ多孔鋼板に近い中心部から表面に至るまで均一に充填されていた。一方、この範囲外のモル比では、表面が酸化ニッケル層が形成された多孔質焼結基板と同様、水酸化ニッケルは表面付近に多く、内部には少ない不均一な充填になっていた。

【0060】また、電析時の電解効率も、被膜層中のコバルトとニッケルとのモル比が6:4~8:2の範囲で高い値となり、多孔質焼結基板の導電性の影響が現れた。さらに、電析工程における腐食は、いずれの多孔質焼結基板においても発生しておらず、高い耐腐食性を示した。

【0061】比較のため、未処理の多孔質焼結基板の電析を行なった。未処理の多孔質焼結基板は導電性が良好なため電解効率が高く、また、水酸化ニッケルは均一に充填されるが、耐腐食性が低いため、多孔質焼結基板中のニッケル焼結体部分が脆弱化した。

【0062】なお、上記実施例では、負極に水素吸蔵合金系負極として、 $MmNi_{13.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}$ を用いたがこれに限ることなく、 Mg_2Ni 、 $TiMn_{1.5}$ などを用いることもできる。また、セパレーターとしてはポリプロピレン不織布に代えてポリアミド不織布などを用いてもよい。アルカリ電解液としては、水酸化カリウムに代えて水酸化ナトリウムなどを用いることもできる。また、アルカリ電解液には、要求特性に応じて水酸化リチウムなどを添加してもよい。

【0063】上記実施例で作製したアルカリ蓄電池は、ニッケル-水素電池であるが、本発明はこれに限ることなく、ニッケル-カドミウム電池のような他のアルカリ蓄電池に適用してもよい。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のアルカリ蓄電池用電極によれば、活物質と多孔質基板との界面に、コバルトとニッケルとを含む酸化物、およびコバルトとニッケルとを含む平均酸化数が+1よりも大きい水

酸化物から選ばれる少なくとも一方を含む被膜層が形成することにより、活物質の利用率と耐腐食性とをともに高くすることができる。この電極を正極として利用した本発明のアルカリ蓄電池は、サイクル特性のみならず電池容量も向上したものとなる。

【0065】また、本発明のアルカリ蓄電池用電極の製造方法によれば、多孔質基板に活物質を充填する前に、多孔質基板の表面に、上記被膜層を形成する工程を実施することにより、活物質充填工程における多孔質焼結基板の腐食量が少なく、かつ電析含浸法における電解効率が良好でしかも活物質を多孔質基板の空孔内に偏りなく充填することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態における硝酸塩水溶液中のコバルトとニッケルとのモル比と多孔質焼結基板上に形成される被膜層中のコバルトとニッケルとのモル比との関係を示す図である。

【図2】 本発明の一実施形態における被膜層の導電率に及ぼすコバルトとニッケルとのモル比の影響を示す図である。

【図3】 本発明の一実施形態における被膜層の導電率に及ぼす被膜形成時の熱処理温度の影響を示す図である。

【図4】 本発明の一実施形態における多孔質焼結基板の腐食溶解率に及ぼすコバルトとニッケルとのモル比の影響を示す図である。

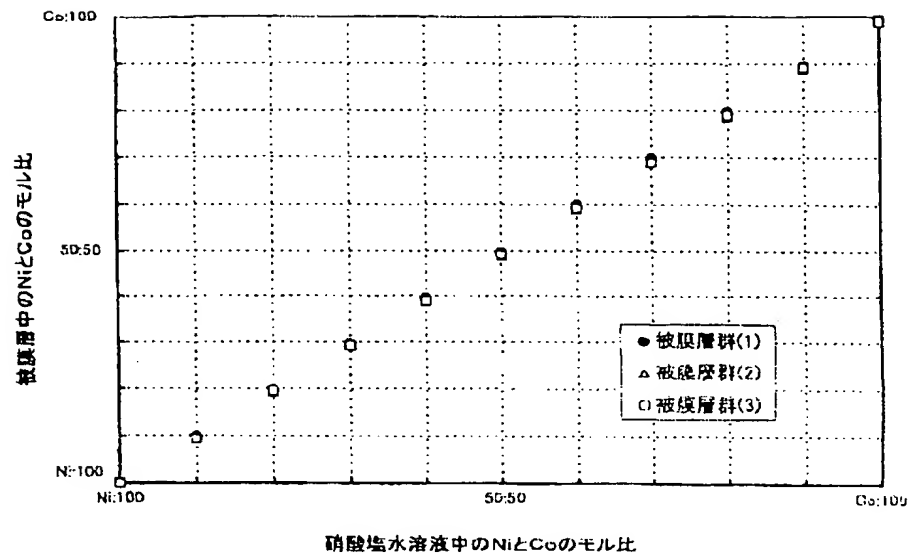
【図5】 本発明の一実施形態における多孔質焼結基板の腐食溶解率に及ぼす被膜形成時の熱処理温度の影響を示す図である。

【図6】 本発明の一実施形態における多孔質焼結基板の腐食溶解率に及ぼす硝酸塩水溶液濃度の影響を示す図である。

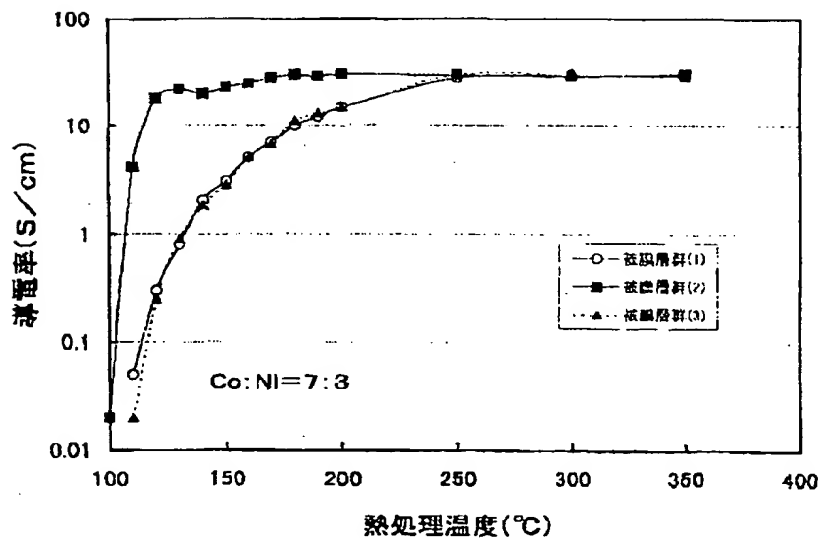
【図7】 本発明の一実施形態におけるアルカリ蓄電池と従来のアルカリ蓄電池の容量変化を示す図である。

【図8】 本発明の一実施形態におけるアルカリ蓄電池と従来のアルカリ蓄電池の容量変化を示す図である。

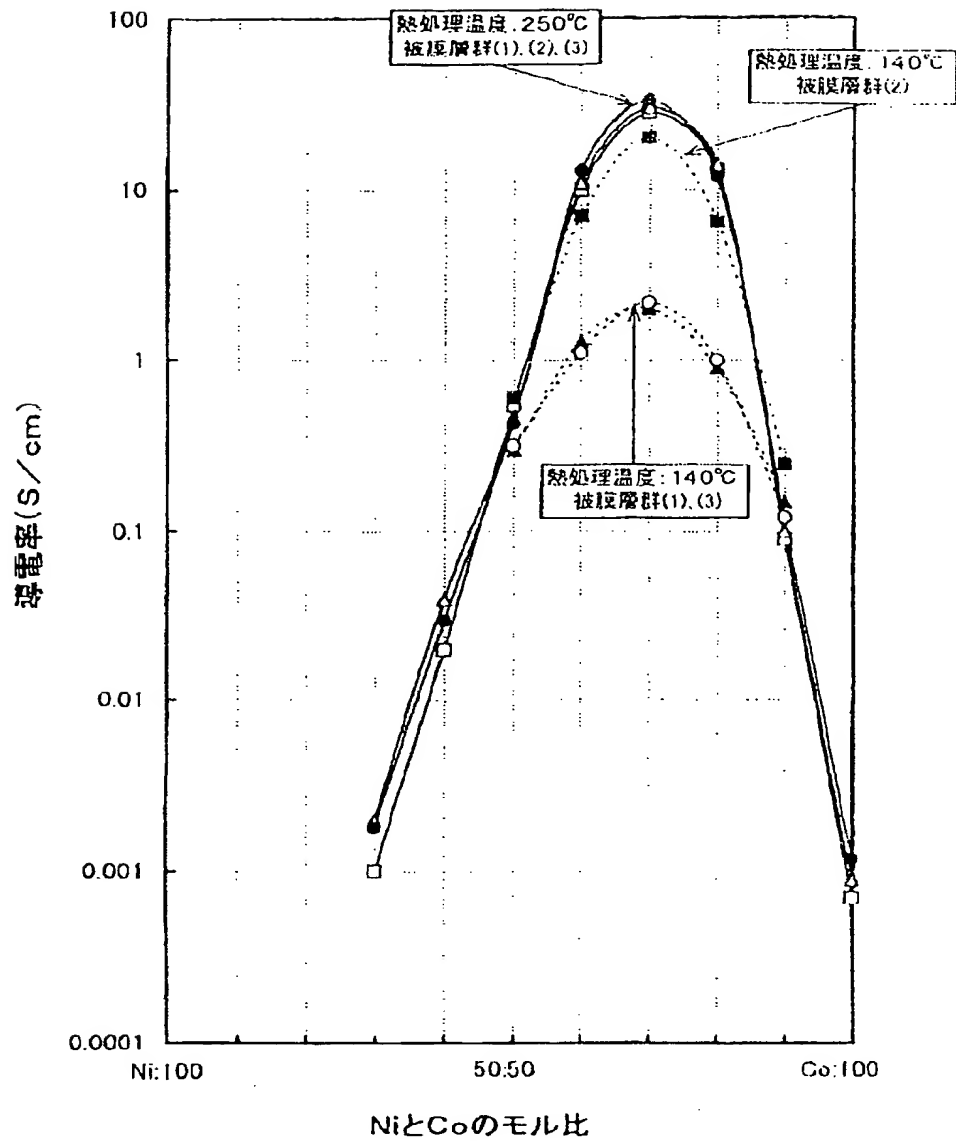
【図1】



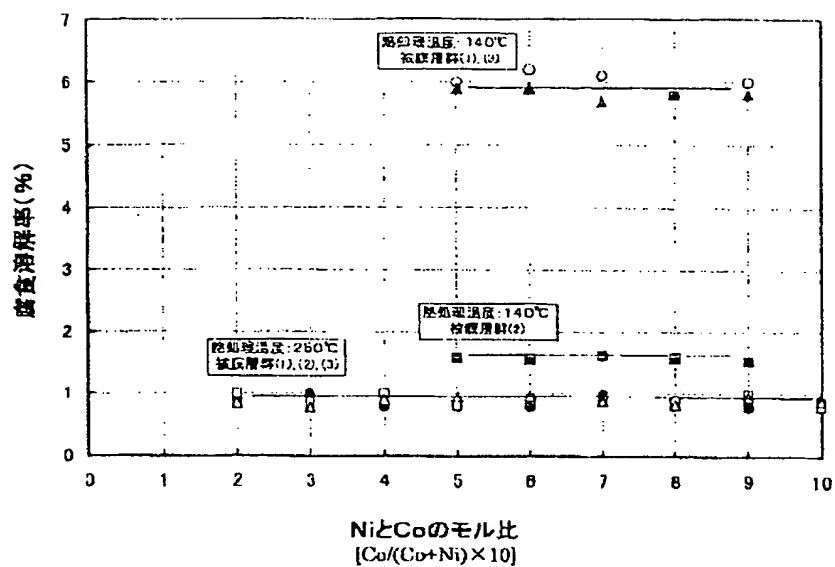
【図3】



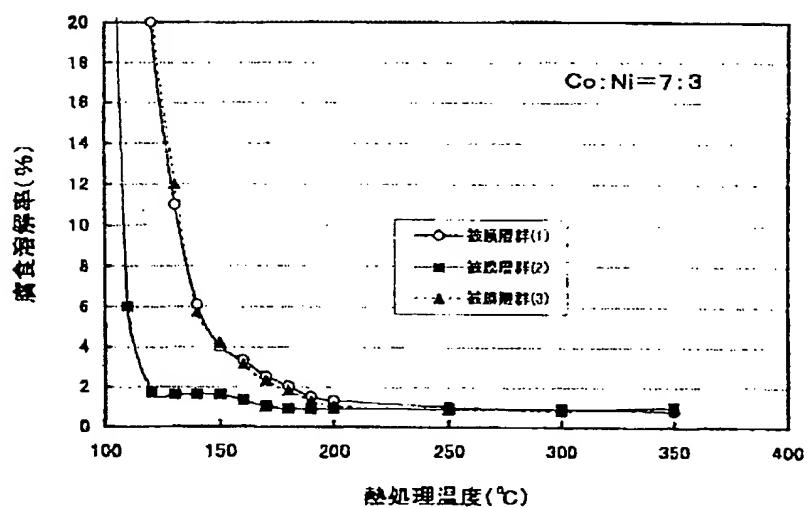
【図2】



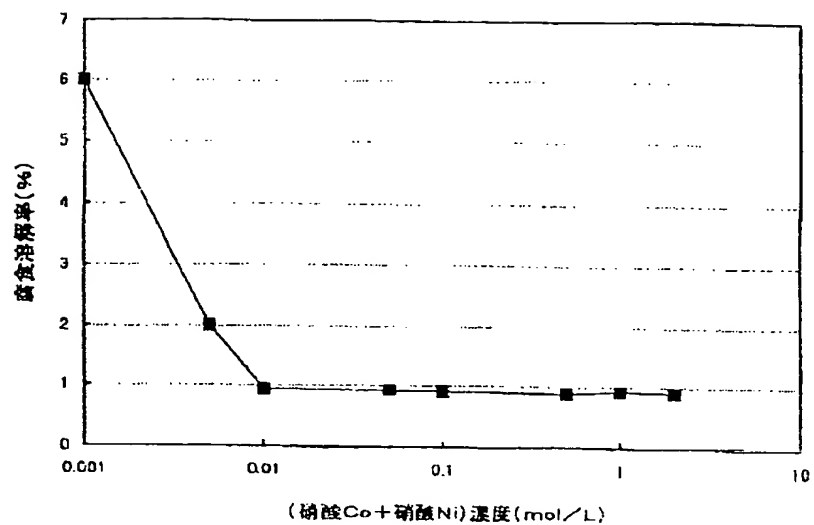
【図4】



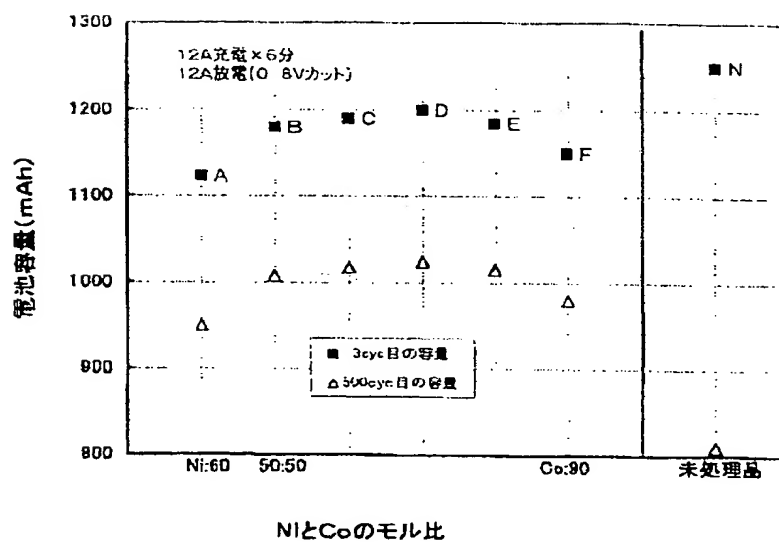
【図5】



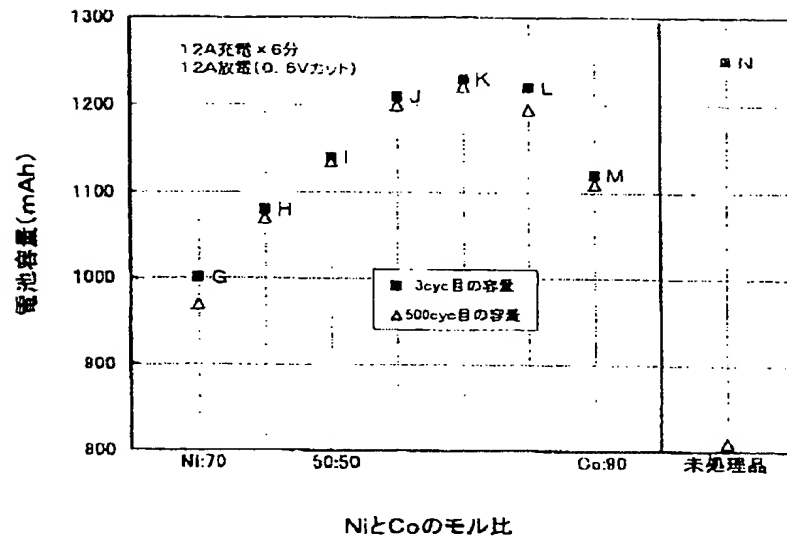
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 棚橋 正和
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 村上 義樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 貝田 理
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 丸田 雅義
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内